

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-216837

(43)Date of publication of application : 10.08.2001

(51)Int.CI.

H01B 1/06  
H01M 8/02  
H01M 8/10  
// C08J 5/22

(21)Application number : 2000-023578

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 01.02.2000

(72)Inventor : NAKAJIMA TAKEHIKO

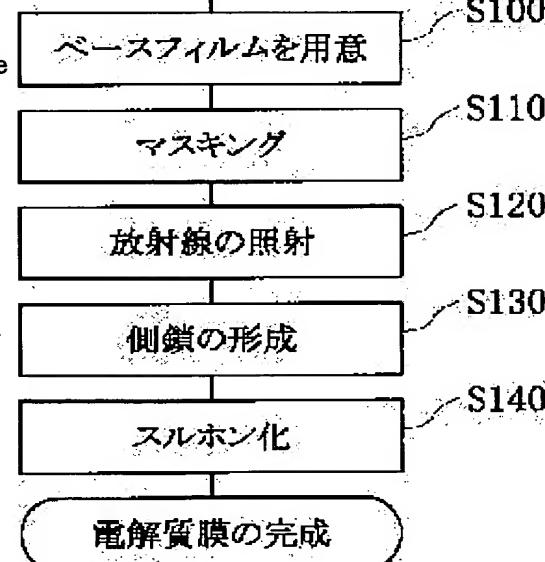
## (54) SOLID POLYMER ELECTROLYTIC MEMBRANE, ITS MANUFACTURING METHOD AND FUEL CELL

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To fully satisfy both ion conductivity and membrane strength in a solid-polymer electrolytic membrane.

SOLUTION: When a solid-polymer electrolytic membrane is manufactured, a base film consisting of a polymer containing hydrocarbon, perfluoro- hydrocarbon, etc., (step S100), which is masked by covering with a mask perforated by prescribed shape and array (step S110), followed by formation of side chains with radiation polymerizing method (step S120 to 130). By further conducting sulfonation processing (step S140) to introduce sulfonic groups into the side chains, the solid-polymer electrolytic membrane in which sulfonic group introduced only in regions corresponding to perforated portions of the mask is obtained.

### 電解質膜の製造工程



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-216837  
(P2001-216837A)

(43)公開日 平成13年8月10日(2001.8.10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>7</sup> (参考)
H 01 B 1/06		H 01 B 1/06	A 4 F 0 7 1
H 01 M 8/02		H 01 M 8/02	P 5 G 3 0 1
	8/10	8/10	5 H 0 2 6
// C 08 J 5/22		C 08 J 5/22	

審査請求 未請求 請求項の数18 O.L (全14頁)

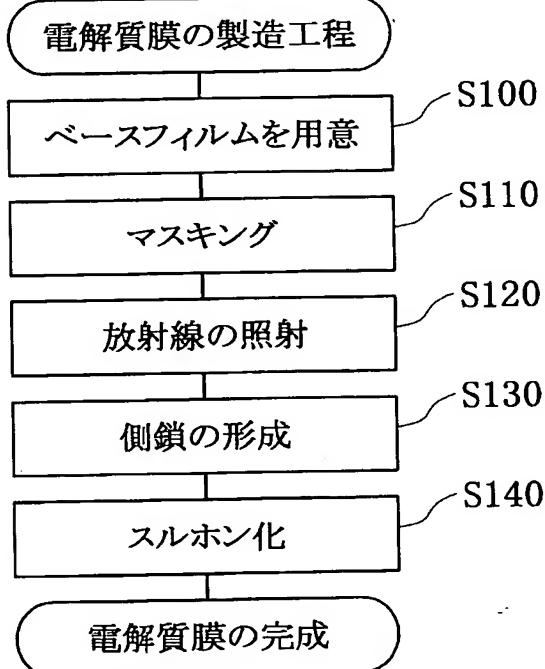
(21)出願番号	特願2000-23578(P2000-23578)	(71)出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日	平成12年2月1日(2000.2.1)	(72)発明者	中島 義彦 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(74)代理人	100096817 弁理士 五十嵐 孝雄 (外3名) F ターム(参考) 4F071 AA15 AA15X AA22 AA22X AA27 AA27X AA33 AA33X AA77 AA78 FA05 FB02 FC01 5G301 CA30 CD01 CE01 5H026 AA06 BB00 BB04 BB10 CC03 CC08 CX05 EE19

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質膜および該固体高分子電解質膜の製造方法並びに燃料電池。

(57)【要約】

【課題】 固体高分子電解質膜において、イオン伝導性と膜強度との両方を充分に満足させる。

【解決手段】 固体高分子電解質膜を製造する際に、炭化水素や過フッ化炭化水素などを含有する高分子から成るベースフィルムを用意し(ステップS100)、このベースフィルムを、所定の形状および配列の穴あき部を有するマスクで覆ってマスキングした後に(ステップS110)、放射線重合法によって側鎖の形成を行なう(ステップS120～130)。さらにスルホン化の処理を行なって(ステップS140)、側鎖にスルホン酸基を導入することによって、上記マスクの穴あき部に対応する領域だけにスルホン酸基が導入された固体高分子電解質膜を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン伝導性を有する固体高分子電解質膜であって、前記イオン伝導性を実現するイオン交換基を備える高分子から成る第1の領域と、前記イオン交換基を備えない高分子からなる第2の領域とを備えることを特徴とする固体高分子電解質膜。

【請求項2】 前記第1の領域は、所定の主鎖にイオン交換基を有する側鎖が付加した構造を有するグラフト共重合体を備えることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質膜。

【請求項3】 前記共重合体の前記主鎖、および、前記第2の領域を構成する前記高分子は、炭化水素モノマーと過フッ化炭化水素モノマーとを共重合させて成ることを特徴とする請求項2記載の固体高分子電解質膜。

【請求項4】 前記側鎖は、芳香族炭化水素を重合の成分として含有し、該芳香族炭化水素が備える水素原子を前記イオン交換基で置換して成る請求項2または3記載の固体高分子電解質膜。

【請求項5】 イオン伝導性を有する固体高分子電解質膜であって、前記イオン伝導性を実現するイオン交換基を備える高分子から成り、単位面積当たりの前記イオン交換基の含有量が互いに異なっている複数の領域を備えることを特徴とする固体高分子電解質膜。

【請求項6】 前記イオン交換基はスルホン酸基である請求項1ないし5いずれか記載の固体高分子電解質膜。

【請求項7】 イオン伝導性を有する固体高分子電解質膜の製造方法であって、(a) 高分子から成る膜を用意する工程と、(b) 前記(a)工程で用意した前記膜の一部の領域に対して、前記イオン伝導性を実現するイオン交換基を導入する工程とを備えることを特徴とする固体高分子電解質膜の製造方法。

【請求項8】 前記(b)工程は、前記膜における前記一部の領域において、該膜を構成する前記高分子に対して側鎖を付加してグラフト共重合体を形成し、前記側鎖に前記イオン交換基を導入する工程を備える請求項7記載の固体高分子電解質膜の製造方法。

【請求項9】 前記(b)工程は、放射線重合法を用いて前記グラフト共重合体を形成する請求項8記載の固体高分子電解質膜の製造方法。

【請求項10】 請求項9記載の固体高分子電解質膜の製造方法であって、

前記(b)工程は、

(b-1) 放射線を遮断可能であって、前記膜における前記一部の領域以外の領域を被覆可能な形状を有するマスクを用いて、前記膜をマスキングする工程と、

(b-2) 前記マスキングした前記膜に対して、放射線を照射する工程と、

(b-3) 前記放射線を照射した膜を所定の重合反応に供し、前記形状を有する前記マスクによって被覆されなかった領域を構成する前記高分子において側鎖を形成する工程と、

(b-4) 少なくとも、前記(b-3)工程で形成した側鎖に対して、前記イオン交換基を導入する工程とを備える固体高分子電解質膜の製造方法。

【請求項11】 請求項10記載の固体高分子電解質膜の製造方法であって、

10 前記マスクは、少なくとも該マスクが被覆する領域において、前記膜を所定の伸展状態で保持可能であり、前記(b-3)工程は、前記膜をマスキングした状態のまま、前記重合反応に供することを特徴とする固体高分子電解質膜の製造方法。

【請求項12】 請求項9記載の固体高分子電解質膜の製造方法であって、前記(b)工程は、

(b-5) 前記膜に対して放射線を照射する工程と、

(b-6) 前記膜における前記一部の領域以外の領域を被覆可能な形状を有し、該被覆した領域に充分に密着して前記膜を保持可能な被覆部材を、前記放射線を照射した膜に対して取り付ける工程と、

(b-7) 前記被覆部材を取り付けた膜を所定の重合反応に供し、前記形状を有する前記被覆部材によって被覆されていない領域を構成する前記高分子において、前記側鎖を形成する工程と、

(b-8) 少なくとも、前記(b-7)工程で形成した側鎖に対して、前記イオン交換基を導入する工程とを備える固体高分子電解質膜の製造方法。

20 【請求項13】 前記(b-7)工程は、前記膜に前記被覆部材を取り付けた状態のまま、前記重合反応に供することを特徴とする請求項12記載の固体高分子電解質膜の製造方法。

【請求項14】 請求項9記載の固体高分子電解質膜の製造方法であって、前記(b)工程は、

(b-9) 前記膜に対して放射線を照射する工程と、

(b-10) 前記放射線を照射した膜を所定の重合反応に供し、前記膜を構成する前記高分子において側鎖を形成する工程と、

40 (b-11) 前記膜における前記一部の領域以外の領域を被覆可能な形状を有し、該被覆した領域に充分に密着して前記膜を保持可能な被覆部材を、前記重合反応に供した膜に対して取り付ける工程と、

(b-7) 前記被覆部材を取り付けた膜に対して、前記イオン交換基を導入する処理を施し、前記形状を有する前記被覆部材によって被覆されていない領域を構成する前記高分子において、少なくとも前記側鎖に対して前記イオン交換基を導入する工程と、を備える固体高分子電解質膜の製造方法。

【請求項15】 前記(b)工程において前記側鎖に導入するイオン交換基は、スルホン酸基であることを特徴

とする請求項7ないし14いずれか記載の固体高分子電解質膜の製造方法。

【請求項16】 請求項1ないし6記載の固体高分子電解質膜を備える固体高分子型燃料電池。

【請求項17】 イオン伝導性を有する固体高分子電解質膜と、燃料電池内部でガス流路を形成する部材とを含む部材を積層して成る固体高分子型燃料電池であって、前記ガス流路を形成する部材は、前記ガス流路を形成する凹状に形成された領域と、隣接する部材と接触する凸状に形成された面とを備え、前記固体高分子電解質膜は、積層されて前記燃料電池を構成する際に、前記ガス流路を形成する部材における前記凸状に形成された面に対応する領域が、前記凹状に形成された領域に対応する領域に比べて、単位面積当たりのイオン交換基の含有量が多いことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項18】 前記イオン交換基は、スルホン酸基である請求項17記載の固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子電解質膜および該固体高分子電解質膜の製造方法並びに燃料電池に関し、詳しくは、イオン交換基を備え、イオンを選択的に透過する高分子イオン交換膜からなる固体高分子電解質膜および該固体高分子電解質膜の製造方法並びに該固体高分子電解質膜を備える燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、電気化学反応により燃料の有する化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置であり、高いエネルギー効率が実現可能であると期待されている。このような燃料電池の中でも、固体高分子型燃料電池は、より低い温度で運転可能であって、安全性や小型化の観点から多くの利点を有し、種々の用途が検討されている。この固体高分子型燃料電池は、電解質として固体高分子電解質膜を備えるが、固体高分子電解質膜としては、従来、イオン伝導性を実現するイオン交換基としてスルホン酸基を備え、ペルフルオロカーボンスルホン酸ポリマとして構成される樹脂（例えば、ナフィオン、デュポン社製）が用いられてきた。このナフィオン膜は、湿潤状態で高いイオン（プロトン）伝導性を示すが、非常に高価であるため、燃料電池全体のコストを押し上げることになり、燃料電池の普及を妨げる要因となるおそれがあった。そこで、固体高分子電解質膜のコストを抑えるために、より安価な材料である炭化水素を構成成分として含む固体高分子電解質膜が検討されてい

る。

【0003】 このような固体高分子電解質膜としては、オレフィン炭化水素とオレフィンパーコーフルオロカーボンの共重合体からなる主鎖と、スルホン酸基を有する架橋された炭化水素側鎖とから構成されるものが提案されて

いる（例えば、特開平11-111310号公報等）。このような構成により、従来知られるナフィオン膜に比べてはるかに低コストに、イオン伝導性を有する固体高分子電解質膜を得ることが可能となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のように固体高分子電解質膜を構成しても、充分に高いイオン伝導性を実現するためには、この固体高分子電解質膜が備えるイオン交換基であるスルホン酸基の量を、充分に多くする必要がある。

10 固体高分子電解質膜が備えるスルホン酸基量を増やすと、それに伴って固体高分子電解質膜のイオン伝導性は向上するが、膜内においてスルホン酸基は水分子を集める性質を有するため、スルホン酸基量を増加することによって膜の含水量が増加し、これによって膜の機械的強度の低下が引き起こされてしまう。このような固体高分子電解質膜の強度の低下は、この固体高分子電解質膜を備える燃料電池の短寿命化を引き起こすおそれがあり望ましくない。

【0005】 本発明の固体高分子電解質膜および該固体

20 高分子電解質膜の製造方法並びに燃料電池は、こうした問題を解決し、固体高分子電解質膜においてイオン伝導性と膜強度との両方を充分に満足させることを目的としてなされ、次の構成を探った。

【0006】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】 本発明の第1の固体高分子電解質膜は、イオン伝導性を有する固体高分子電解質膜であって、前記イオン伝導性を実現するイオン交換基を備える高分子から成る第1の領域と、前記イオン交換基を備えない高分子からなる第2の領域とを備えることを要旨とする。

【0007】 このような構成とすれば、前記第1の領域において、イオン伝導性を充分に確保することができると共に、前記第2の領域において、前記イオン交換基が存在することで固体高分子電解質膜において損なわれるおそれがあるイオン伝導性以外の性質を、充分に確保することができる。したがって、イオン伝導性と、イオン交換基を備えることで損なわれるおそれのある他の性質との両方を、固体高分子電解質膜において、全体として確保することができる。

30 40 【0008】 本発明の第1の固体高分子電解質膜において、前記第1の領域は、所定の主鎖にイオン交換基を有する側鎖が付加した構造を有するグラフト共重合体を備えることとしてもよい。

【0009】 また、このような本発明の第1の固体高分子電解質膜において、前記共重合体の前記主鎖、および、前記第2の領域を構成する前記高分子は、炭化水素モノマーと過フッ化炭化水素モノマーとを共重合させて成ることとしてもよい。このような構成とすれば、固体高分子電解質膜を、安価な原料を用いて製造することが可能となる。

【0010】また、このような本発明の第1の固体高分子電解質膜において、前記側鎖は、芳香族炭化水素を重合の成分として含有し、該芳香族炭化水素が備える水素原子を前記イオン交換基で置換して成ることとしてもよい。

【0011】本発明の第2の固体高分子電解質膜は、イオン伝導性を有する固体高分子電解質膜であって、前記イオン伝導性を実現するイオン交換基を備える高分子から成り、単位面積当たりの前記イオン交換基の含有量が互いに異なっている複数の領域を備えることを要旨とする。

【0012】このような構成とすれば、単位面積当たりの前記イオン交換基の含有量がより多い領域において、イオン伝導性を充分に確保することができると共に、単位面積当たりの前記イオン交換基の含有量がより少ない領域において、前記イオン交換基が存在することで損なわれるおそれがあるイオン伝導性以外の性質を充分に確保することができる。したがって、イオン伝導性と、イオン交換基を備えることで損なわれるおそれのある他の性質との両方を、固体高分子電解質膜において、全体として確保することができる。なお、ここで単位面積当たりのイオン交換基の含有量とは、例えば、固体高分子電解質膜を構成する高分子と、固体高分子電解質膜に含有されるイオン交換基との、重量比などによって表わすことができる。

【0013】本発明の第1または第2の固体高分子電解質膜において、前記イオン交換基はスルホン酸基であることとしてもよい。

【0014】このような構成とすれば、本発明の第1の固体高分子電解質膜における前記第2の領域、あるいは、本発明の第2の固体高分子電解質膜における前記イオン交換基の含有量がより少ない領域において、固体高分子電解質膜の強度を充分に確保することができる。スルホン酸基は水分子を集める性質があり、またこのような固体高分子電解質膜がイオン伝導性を示すためには、固体高分子電解質膜が備えるスルホン酸基が水分子を周囲に集める必要があるが、このように固体高分子電解質膜の含水量が増加することは、固体高分子電解質膜の

(機械的な)強度の低下につながる。上記したように、スルホン酸基を備えない領域あるいはスルホン酸基の含有量がより少ない領域を備えることによって、固体高分子電解質膜全体として、充分な強度を確保することができる。

【0015】本発明の固体高分子電解質膜の製造方法は、イオン伝導性を有する固体高分子電解質膜の製造方法であって、(a)高分子から成る膜を用意する工程と、(b)前記(a)工程で用意した前記膜の一部の領域に対して、前記イオン伝導性を実現するイオン交換基を導入する工程とを備えることを要旨とする。

【0016】このような固体高分子電解質膜の製造方法

によれば、前記一部の領域だけに前記イオン交換基を備える固体高分子電解質膜を得ることができる。

【0017】本発明の固体高分子電解質膜の製造方法において、前記(b)工程は、前記膜における前記一部の領域において、該膜を構成する前記高分子に対して側鎖を付加してグラフト共重合体を形成し、前記側鎖に前記イオン交換基を導入する工程を備えることとしてもよい。このような方法によれば、前記膜の一部の領域に対して前記イオン交換基を導入する動作を、容易に実行することができる。

【0018】このような固体高分子電解質膜の製造方法において、前記(b)工程は、放射線重合法を用いて前記グラフト共重合体を形成することとしてもよい。

【0019】このような固体高分子電解質膜の製造方法において、前記(b)工程は、(b-1)放射線を遮断可能であって、前記膜における前記一部の領域以外の領域を被覆可能な形状を有するマスクを用いて、前記膜をマスキングする工程と、(b-2)前記マスキングした前記膜に対して、放射線を照射する工程と、(b-3)前記放射線を照射した膜を所定の重合反応に供し、前記形状を有する前記マスクによって被覆されなかつた領域を構成する前記高分子において側鎖を形成する工程と、(b-4)少なくとも、前記(b-3)工程で形成した側鎖に対して、前記イオン交換基を導入する工程とを備えることとしても良い。

【0020】このような構成とすれば、放射線の照射に先立って前記膜をマスキングする際に用いる前記マスクの形状に応じた一部の領域に対して、前記イオン交換基を導入することができる。

【0021】また、本発明の固体高分子電解質膜の製造方法において、前記マスクは、少なくとも該マスクが被覆する領域において、前記膜を所定の伸展状態で保持可能であり、前記(b-3)工程は、前記膜をマスキングした状態のまま、前記重合反応に供することとしてもよい。

【0022】このような構成とすれば、前記重合反応後において、前記膜の平滑性を維持することができる。すなわち、前記側鎖を付加する重合反応を行なうと、前記膜の内部で応力が発生して前記膜においてしわを生じてしまうが、前記マスクによって前記膜を所定の伸展状態で保持することによって、このようなしわの発生を抑えることができる。

【0023】本発明の固体高分子電解質膜の製造方法において、前記(b)工程は、(b-5)前記膜に対して放射線を照射する工程と、(b-6)前記膜における前記一部の領域以外の領域を被覆可能な形状を有し、該被覆した領域に充分に密着して前記膜を保持可能な被覆部材を、前記放射線を照射した膜に対して取り付ける工程と、(b-7)前記被覆部材を取り付けた膜を所定の重合反応に供し、前記形状を有する前記被覆部材によって

50

被覆されていない領域を構成する前記高分子において、前記側鎖を形成する工程と、(b-8)少なくとも、前記(b-7)工程で形成した側鎖に対して、前記イオン交換基を導入する工程とを備えることとしても良い。

【0024】このような構成とすれば、固体高分子電解質膜において、放射線の照射の後に前記膜に取り付けた前記被覆部材の形状に応じた一部の領域に対して、前記イオン交換基を導入することができる。

【0025】このような固体高分子電解質膜の製造方法において、前記(b-7)工程は、前記膜に前記被覆部材を取り付けた状態のまま、前記重合反応に供することとしてもよい。

【0026】このような構成とすれば、前記重合反応後において、前記膜の平滑性を維持することができる。すなわち、前記側鎖を付加する重合反応を行なうと、前記膜の内部で応力が発生して前記膜においてしわを生じてしまうが、前記被覆部材によって前記膜を所定の伸展状態で保持することによって、このようなしわの発生を抑えることができる。

【0027】本発明の固体高分子電解質膜の製造方法において、前記(b)工程は、(b-9)前記膜に対して放射線を照射する工程と、(b-10)前記放射線を照射した膜を所定の重合反応に供し、前記膜を構成する前記高分子において側鎖を形成する工程と、(b-11)前記膜における前記一部の領域以外の領域を被覆可能な形状を有し、該被覆した領域に充分に密着して前記膜を保持可能な被覆部材を、前記重合反応に供した膜に対して取り付ける工程と、(b-7)前記被覆部材を取り付けた膜に対して、前記イオン交換基を導入する処理を施し、前記形状を有する前記被覆部材によって被覆されていない領域を構成する前記高分子において、少なくとも前記側鎖に対して前記イオン交換基を導入する工程と、を備えることとしても良い。

【0028】このような構成とすれば、固体高分子電解質膜において、前記重合反応の後に前記膜に取り付けた前記被覆部材の形状に応じた一部の領域に対して、前記イオン交換基を導入することができる。

【0029】本発明の固体高分子電解質膜の製造方法において、前記(b)工程において前記側鎖に導入するイオン交換基は、スルホン酸基であることとしても良い。

【0030】このような構成とすれば、前記一部の領域だけにスルホン酸基を備える固体高分子電解質膜を得ることができる。特に、スルホン酸基は水分子を周囲に集める性質があるため、このようなスルホン酸基を備えることによって固体高分子電解質膜はその含水量が増加する。固体高分子電解質膜におけるこのような含水量の増加は、固体高分子電解質膜の強度の低下を引き起こすが、上記したように前記一部の領域だけにスルホン酸基を備える固体高分子電解質膜を製造することによって、スルホン酸基を備えない領域では膜の強度を確保す

ることが可能となり、膜全体でイオン(プロトン)伝導性と強度との両方を充分に備える固体高分子電解質膜を得ることができる。

【0031】本発明の第1の固体高分子型燃料電池は、請求項1ないし6記載の固体高分子電解質膜を備えることを要旨とする。

【0032】また、本発明の第2の固体高分子型燃料電池は、イオン伝導性を有する固体高分子電解質膜と、燃料電池内部でガス流路を形成する部材とを含む部材を積層して成る固体高分子型燃料電池であって、前記ガス流路を形成する部材は、前記ガス流路を形成する凹状に形成された領域と、隣接する部材と接触する凸状に形成された面とを備え、前記固体高分子電解質膜は、積層されて前記燃料電池を構成する際に、前記ガス流路を形成する部材における前記凸状に形成された面に対応する領域が、前記凹状に形成された領域に対応する領域に比べて、面積当たりのイオン交換基の含有量が多いことを要旨とする。

【0033】このような本発明の第2の固体高分子型燃料電池によれば、この燃料電池が備える固体高分子電解質膜において、前記ガス流路を形成する部材が備える前記凸状に形成された面に対応する領域が、より多くのイオン交換基を備えている。したがって、その表面により多くのガスが供給されてより活発に電気化学反応が進行するような固体高分子電解質膜の領域において、充分なイオン伝導性を確保することができる。また、この燃料電池が備える固体高分子電解質膜において、前記ガス流路を形成する部材が備える前記凹状に形成された領域に対応する領域が、より少ないイオン交換基を備えている。したがって、燃料電池内部で積層による押圧力を受けるような固体高分子電解質膜の領域、すなわち、イオン伝導性をそれほど要求されない領域において、イオン交換基を備えることで固体高分子電解質膜の性質が変化してしまうのを抑えることができる。

【0034】このような固体高分子型燃料電池において、前記イオン交換基は、スルホン酸基であることとしても良い。このような構成とすれば、燃料電池内部で積層による押圧力を受けるような固体高分子電解質膜の領域において、固体高分子電解質膜の強度が低下してしまうのを抑えることができ、燃料電池全体の耐久性を向上させることができる。

### 【0035】

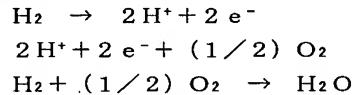
【発明の実施の形態】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の実施の形態を実施例に基づき説明する。本実施例では、固体高分子電解質膜において局部的にイオン伝導性を備えることを特徴としているが、まず、この固体高分子電解質膜を備える燃料電池の構成について説明する。図1は、本実施例の電解質膜21を備える燃料電池の構成単位である単セル20の断面の様子を表わす説明図である。以下に、単

セル20の構成について説明する。

【0036】(1) 単セル20の構成: 単セル20からなる燃料電池15は、固体高分子型燃料電池である。図1に示すように、単セル20は、電解質膜21と、電解質膜21を挟持してサンドイッチ構造をなす一対の触媒電極であるアノード22およびカソード23と、このサンドイッチ構造をさらに挟持するセパレータ30a, 30bとから構成されている。ここで、セパレータ30a, 30bは、ガス拡散電極であるアノード22およびカソード23との間に、燃料ガス及び酸化ガスの流路を形成する。アノード22とセパレータ30aとの間には燃料ガス流路24Pが形成されており、カソード23とセパレータ30bとの間には酸化ガス流路25Pが形成されている。

【0037】電解質膜21は、固体高分子材料により形成されたプロトン伝導性のイオン交換膜であり、湿潤状態で良好な電気伝導性を示す。この電解質膜21の製造方法およびその性質については後に詳しく説明する。電解質膜21の表面には、触媒としての白金または白金と他の金属からなる合金を含有する触媒ペーストが塗布されている。

【0038】ガス拡散電極であるアノード22およびカソード23は、炭素繊維からなる糸で織成したカーボン\*



\*クロスや、カーボンペーパ、あるいはカーボンフェルトなど、充分なガス拡散性および導電性を有する部材によって構成される。セパレータ30a, 30bは、充分な導電性と強度と耐食性とを有する材料によって形成される。本実施例では、カーボン材料をプレス成形することによってセパレータ30a, 30bを形成したが、充分な耐食性を実現可能であれば、金属など他の材料によってセパレータ30a, 30bを形成することとしてもよい。

【0039】セパレータ30a, 30bは、ガス不透過の導電性部材、例えば、カーボンを圧縮してガス不透過とした緻密質カーボンや、金属製部材などにより形成される。セパレータ30a, 30bはその表面に、所定の形状のリブ部を形成しており、既述したように、隣接するガス拡散電極との間で燃料ガス流路24Pあるいは酸化ガス流路25Pを形成する。

【0040】以上のように構成された単セル20では、燃料ガス流路24Pを介して水素を含有する燃料ガスが供給され、酸化ガス流路25Pを介して酸素を含有する酸化ガスが供給されると、電解質膜21の表面に配設された上記触媒上で電気化学反応が進行する。以下に、この電気化学反応を表わす式を示す。

#### 【0041】

… (1)

… (2)

… (3)

る様子を図2(A)に、グラフト共重合によって側鎖が形成される様子を図2(B)に、側鎖にスルホン酸基を導入する様子を図2(C)に示す。

【0042】(1) 式はアノード側における反応を示し、(2) 式はカソード側における反応を示し、(3) 式は燃料電池全体で行なわれる反応を示す。(1) 式に示すアノード側の反応で生じたプロトンは、電解質膜21内をカソード側に伝えられて(2) 式に示す反応に供される。プロトンが電解質膜21内を移動する際には、プロトンは、電解質膜21が備えるスルホン酸基から他のスルホン酸基へと移動するが、このようなプロトンの移動が行なわれるためには、スルホン酸基の周りにある程度以上の水分子が集まっており、移動するプロトンが水分子との間で所定の親和性を保つことが必要である。

【0043】(2) 電解質膜21の製造方法: 以下に、電解質膜21の製造方法について説明する。本実施例の電解質膜21は、イオン伝導性を実現するイオン交換基を局所的に備えることを特徴としているが、まず、高分子から成る膜に対してイオン交換基を導入する動作について説明する。図2は、イオン交換基を導入する工程の一部を表わす説明図である。本実施例では、炭化水素を含有する高分子から成るベースフィルムを用い、このベースフィルムを構成する高分子を、放射線重合法によってグラフト共重合体と成し、放射線重合法によって形成される側鎖にイオン交換基(スルホン酸基)を導入する、すなわち、側鎖が備える水素原子の一部をスルホン酸基で置換している。ベースフィルムに放射線を照射す

【0044】このようなスルホン酸基導入の動作を行なう際に、本実施例では、所定の形状の穴あき部62を所定の配置で設けたマスク60を用いている。マスク60の形状の例を、図4(A)および図4(B)に示す。このような形状のマスク60を、上記放射線照射に先だってベースフィルム上に配設する(マスキングを行なう)ことによって、マスク60が備える穴あき部62に対応する領域だけに実質的に放射線を照射し、この領域だけに側鎖を形成してスルホン酸基を導入することが可能となる。以下、電解質膜21の製造の動作を、具体的に説明する。図3は、電解質膜21の製造工程を表わす説明図である。

【0045】最初に、ベースフィルムを用意する(ステップS100)。このベースフィルムは、上記したように炭化水素を含有する高分子から成るが、本実施例では、エチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体からなる膜(膜厚50μm)を、ベースフィルムとして用いる。次に、このベースフィルムに対してマスキングを施す(ステップS110)。ここでは、金属製プレートから成り、設けられた穴あき部62の面積の合計が、ベースフィルム面積の2分の1となるような穴あき部62

を、図4に示したように所定のパターンで備えるマスク60を用いる。なお、本実施例では、マスク60は金属製のものを用いることとしたが、樹脂など他の部材によって同様のマスクを形成することとしてもよい。放射線を充分に遮断可能であって、穴あき部62に対応する領域以外の実際に覆われている領域では、ベースフィルムを構成する高分子において、照射した放射線によって活性点が生じるのを充分に防止可能であるような材質から成り、厚みを備えていればよい。

【0046】次に、マスキングを施したベースフィルムに対して放射線の照射を行なう(ステップS120)。具体的には、250kVの加速電圧で、600kGyの電子線を照射する。この放射線照射の処理によって、ベースフィルムを構成する高分子の所々で、後述するグラフト重合のための活性点が生じる。

【0047】放射線照射に引き続いてベースフィルムを重合反応に供することによって、上記活性点から側鎖が形成されて(ステップS130)、ベースフィルムを構成する高分子はグラフト共重合体となる。具体的には、ベンゼンとスチレンと1,4-ブタンジオールジアクリレートとを5:4:2の比(体積比)で混合した70℃の混合溶液に、上記放射線を照射したベースフィルムを3時間浸漬する。これによって、上記それぞれの活性点より、スチレンと1,4-ブタンジオールジアクリレートとからなる共重合体が、側鎖として形成される。

【0048】次に、上記側鎖を形成したベースフィルムを、クロロスルホン酸と反応させ、側鎖が備える芳香環をスルホン化して(ステップS140)、電解質膜21を完成する。すなわち、ステップS110においてベースフィルム上に配設したマスク60が備える穴あき部62に対応する所定の領域にだけ、スルホン酸基が導入された電解質膜21を得ることができる。

【0049】なお、ステップS110でベースフィルム上に取り付けたマスク60は、ステップS130における側鎖の形成に先だって取り外しても良く、ステップS130後に取り外しても良い。特に、マスク60が、このマスク60をベースフィルムに取り付けたときにベースフィルムを所定の伸展状態に保つことができる場合には、ステップS130の側鎖の形成の工程においても、マスク60をベースフィルムに取り付けたままにしておくことが望ましい。すなわち、側鎖を形成する重合反応が進行すると、ベースフィルム内部では、重合反応で応力が発生し、重合反応後にはベースフィルムはしわが寄った状態となってしまう。マスク60によってベースフィルム全体を保持することによって、ベースフィルムの伸展状態を保つことができる。もとより、重合反応で生じるしわが許容範囲であれば側鎖形成の工程の前にマスク60を取り外しても良く、側鎖形成の工程の後にベースフィルムのしわを軽減する工程(プレスなど)を加えても良く、あるいは、側鎖形成の工程だけでなく

ステップS140におけるスルホン化の工程も、マスク60を取り付けたまま行なっても差し支えない。

【0050】また、上記実施例では、側鎖をスルホン化する際にクロロスルホン酸を用いたが、濃硫酸や発煙硫酸や三酸化硫黄など、他のスルホン化剤を用いることとしても良い。ベースフィルムの耐性や、側鎖におけるスルホン化の反応性などを考慮して適宜選択すれば良く、また、上記スルホン化剤と共に用いる溶媒の種類やスルホン化剤の濃度も、同じく適宜選択することができる。

10 【0051】(3) 燃料電池の構成: このようにして製造された電解質膜21は、既述した他の部材と共に所定の順序で積層することによって単セル20を構成することができる。この単セル20を複数個積層することによって、燃料電池15を構成することができる。図5は、単セル20の分解斜視図である。

【0052】図1では、各セパレータ30a, 30bの片面においてだけガス流路を成すリブ部が形成されているように表わされているが、実際の燃料電池では、図5に示すように、各セパレータ30a, 30bは、その両

20 方の面にそれぞれリブ54およびリブ55を形成している。セパレータ30a, 30bのそれぞれの片面に形成されたリブ54は隣接するアノード22との間で燃料ガス流路24Pを形成し、セパレータ30a, 30bの他面に形成されたリブ55は隣接する単セルが備えるカソード23との間で酸化ガス流路25Pを形成する。したがって、セパレータ30a, 30bは、ガス拡散電極との間でガスの流路を形成すると共に、隣接する単セル間で燃料ガスと酸化ガスとの流れを分離する役割を果たしている。このように、セパレータ30a, 30bは、実際に組み立てられる燃料電池では、形態上、あるいは働きの上で区別はなく、以後、セパレータ30と総称する。

【0053】なお、各セパレータの表面に形成されたリブ54, 55の形状は、ガス流路を形成してガス拡散電極に対して燃料ガスまたは酸化ガスを供給可能であれば良い。本実施例では、各セパレータの表面に形成されたリブ54, 55は平行に形成された複数の溝状の構造とした。図1では、単セル20の構成を模式的に表わすために、燃料ガス流路24Pと酸化ガス流路25Pとを平行に表わしたが、燃料電池を組み立てる際に実際に用いるセパレータ30では、各セパレータ30の両面で、リブ54とリブ55とがそれぞれ直交する方向となるように、リブ54, 55を形成した(図5参照)。

【0054】また、セパレータ30の周辺部には、4つの穴構造が設けられている。燃料ガス流路24Pを形成するリブ54を連絡する燃料ガス孔50, 51と、酸化ガス流路25Pを形成するリブ55連絡する酸化ガス孔52, 53である。燃料電池15を組み立てたときは、各セパレータ30が備える燃料ガス孔50, 51はそれぞれ、燃料電池内部をその積層方向に貫通する燃料

ガス供給マニホールドおよび燃料ガス排出マニホールドを形成する。また、各セパレータ30が備える酸化ガス孔52、53は、同じく燃料電池内部をその積層方向に貫通する酸化ガス供給マニホールドおよび酸化ガス排出マニホールドをそれぞれ形成する。

【0055】図6に、燃料電池15の外観を表わす説明図を示す。実際に燃料電池15を構成するときには、上記電解質膜21の表面に既述した触媒ペーストを塗布し、その両側をガス拡散電極（アノード22およびカソード23）で挟持した上で加圧プレスを行なって成る構造（電極アセンブリ）を作製し、この電極アセンブリ間にセパレータ30を配設しつつこれらを積層することによって、単セル20を複数個積層した構造を得ることができる。さらに、その両端に集電板44、45、絶縁板42、43、エンドプレート40、41を配置して、図6に示すスタック構造からなる燃料電池15を完成する。集電板44、45にはそれぞれ出力端子44A、45Aが設けられており、燃料電池で生じた起電力を出力可能となっている。

【0056】エンドプレート40は、図6に示すように2つの穴構造を備えている。一つは燃料ガス孔46、もう一つは酸化ガス孔47である。エンドプレート40と隣接する絶縁板42および集電板44は、エンドプレート40が備える2つの穴構造と対応する位置に同様の2つの穴構造を形成している。この燃料ガス孔46は、セパレータ30の備える燃料ガス孔50の中央部に開口している。なお、燃料電池を動作させるときには、燃料ガス孔46と図示しない燃料ガス供給装置とが接続され、水素リッチな燃料ガスが燃料電池内部に供給される。同様に、酸化ガス孔47は前記セパレータ30の備える酸化ガス孔52の中央部に対応する位置に形成されている。燃料電池を動作させるときには、この酸化ガス孔47と図示しない酸化ガス供給装置とが接続され、酸素を含有する酸化ガスが燃料電池内部に供給される。ここで、燃料ガス供給装置と酸化ガス供給装置は、それぞれのガスに対して、必要に応じて所定量の加温および加圧を行なって燃料電池に供給する装置である。

【0057】また、エンドプレート41は、エンドプレート40とは異なる位置に2つの穴構造を備えている。絶縁板43、集電板45もまたエンドプレート41と同様の位置に、それぞれ2つの穴構造を形成している。エンドプレート41が備える穴構造の一つである燃料ガス孔（図示せず）は、セパレータ30の備える燃料ガス孔51の中央部に対応する位置に開口しており、燃料電池を動作させるときには、図示しない燃料ガス排出装置が接続される。また、エンドプレート41が備えるもう一つの穴構造である酸化ガス孔（図示せず）は、セパレータ30の備える酸化ガス孔53の中央部に対応する位置に開口しており、燃料電池を動作させるときには、図示しない酸化ガス排出装置が接続される。

【0058】次に、以上のような構成を備えた燃料電池15における燃料ガスおよび酸化ガスの流れについて説明する。燃料ガスは、上記した所定の燃料ガス供給装置から、エンドプレート40に形成された燃料ガス孔46を経て燃料電池内部に導入される。燃料電池内部で燃料ガスは、燃料ガス供給マニホールドを介して各単セル20が備える燃料ガス流路24Pに供給され、各単セル20が備える電解質膜21上に備えられた触媒上において進行する電気化学反応に供される。燃料ガス流路24Pから排出された燃料ガスは、燃料ガス排出マニホールドに集合してエンドプレート41の燃料ガス孔に達し、この燃料ガス孔から燃料電池の外部へ排出されて、所定の燃料ガス排出装置に導かれる。

【0059】同様に酸化ガスは、上記した所定の酸化ガス供給装置から、エンドプレート40に形成された酸化ガス孔47を経て燃料電池内部に導入される。燃料電池内部で酸化ガスは、酸化ガス供給マニホールドを介して各単セル20が備える酸化ガス流路25Pに供給され、各単セル20のが備える電解質膜21上に備えられた触媒上において進行する電気化学反応に供される。酸化ガス流路25Pから排出された酸化ガスは、酸化ガス排出マニホールドに集合してエンドプレート41の酸化ガス孔に達し、この酸化ガス孔から上記所定の酸化ガス排出装置に排出される。

【0060】本実施例の固体高分子電解質膜によれば、電解質膜21の限られた領域だけが、スルホン酸基を備えているため、電解質膜21において、イオン伝導性（プロトン伝導性）と強度との両方を充分に確保することが可能となる。すなわち、既述したように、電解質膜においてその含有するスルホン酸基量を増やすと、電解質膜のイオン伝導性を向上させることができるが、これによって電解質膜の含水量が増えるために、電解質膜の強度が低下してしまうが、本実施例の電解質膜21のように、限られた領域だけにスルホン酸基を導入することによって、このスルホン酸基を導入した領域で充分ないイオン伝導性を確保するとともに、スルホン酸基を導入しない領域において充分な強度を確保することができる。

【0061】ここで、電解質膜におけるスルホン酸基の含有量とイオン伝導性（伝導度）との関係を説明する。図7は、本実施例と同様のベースフィルムにおいて同様に側鎖を形成し、この側鎖にスルホン酸基を導入（側鎖が備える水素原子の一部をスルホン酸基で置換）して電解質膜を製造したときの、スルホン酸基の含有量と、そのときの電解質膜の伝導度との関係を表わす説明図である。ここで、横軸であるスルホン酸基の含有量は、ベースフィルムの重量当たりの導入されたスルホン酸基量とする。図7に示すように、全体の傾向としては、電解質膜中のスルホン酸基量が多いほど電解質膜の伝導度は高くなる。ここで、電解質膜中のスルホン酸基量がある程度の量（図7の横軸において値aと示した量の付近）ま

では、電解質膜の伝導度はあまり高くならないが、電解質膜中のスルホン酸基量が上記ある程度の量を超えると、電解質膜の伝導度は、スルホン酸基量の増加に伴つて急激に上昇するようになる。したがって、電解質膜中のスルホン酸基量が上記したある程度の量を超えると、電解質膜中のスルホン酸基量の増加の程度に比べて、伝導度の上昇の程度が非常に大きくなる。

【0062】図7において、従来固体高分子電解質膜として用いられてきたナフィオン膜の伝導度に対応する値を、縦軸上に値dと表わす。また、ナフィオン膜の2倍の伝導度に対応する値を、同じく縦軸上に値2dと表わす。図7にその性質を示した電解質膜では、上記伝導度が値dおよび値2dを示すときのスルホン酸基量は、いずれも、上記したある程度の量（値aと示した量）を超えている。したがって、このような電解質膜では、その伝導度が値dからその2倍である値2dとなるようにスルホン酸基量を増やすとしても、伝導度の増加が2倍であるにもかかわらず、両者のスルホン酸基量の差は、それほど大きくならない。すなわち、本実施例の電解質膜を製造する際に、ベースフィルムの半分の面積をマスキングし、固体高分子電解質膜全体の伝導性を確保するために、マスキングしなかった領域の伝導性が膜全体を要求する伝導性の2倍となるようにスルホン酸基を導入したとしても、導入するスルホン酸基の増加量は僅かで済み、スルホン酸基を導入した領域においても、より多くのスルホン酸基を導入することによる影響（強度の低下など）を低く抑えることができる。

【0063】ここで、燃料電池15を構成する各単セル20において、電気化学反応が進行する触媒を備える領域は、既述したように上記触媒を備える触媒ペーストを電解質膜上に塗布することによって形成されるが、この触媒ペーストは、イオン伝導性の高分子を含有しており、上記触媒ペーストによって電解質膜21上に形成される触媒層は、全体としてイオン伝導性を有している。したがって、触媒上で電気化学反応によって生じたイオン（プロトン）は、上記触媒層によって伝えられ、電解質膜における最寄りのスルホン酸基を備える領域に到達する。そのため、例えばマスクパターンを充分に細かくすると共に、上記したように、スルホン酸基を導入する領域の面積の割合に応じて、その導入する領域における伝導度を充分に確保することとすれば、部分的にスルホン酸基を備えない領域を設けていても、電解質膜全体で所望の伝導度を確保することができる。

【0064】したがって、本実施例のように、ベースフィルムに対してマスキングを行ない、固体高分子電解質膜において部分的にスルホン酸基を導入することにより、スルホン酸基を導入しない領域においてはその強度を極めて強いものにすると共に、スルホン酸基を導入する領域では、ある程度の膜強度の低下は伴うものの、充分な伝導性を確保することができる。この

ように、部分的にスルホン酸基を導入する構成とすれば、電解質膜全体で所定の伝導度を得ようとする際に、電解質膜全体の強度をより充分に確保することが可能となる、あるいは、所定の電解質膜強度を得ようとする際に、スルホン酸基を導入量を増加して、伝導度（イオン伝導性）をより向上させることができる。

【0065】また、上記したように、所望の伝導度を確保しても電解質膜21の強度をより充分なものとすることができるため、電解質膜21をより薄型化することも可能となる。電解質膜21を薄型化することによって、これを用いて構成される燃料電池15の内部抵抗をより小さく抑えることが可能となり、電池性能を向上させることができる。

【0066】電解質膜において局部的にスルホン酸基を導入するために用いるマスク60の形状の例を図4に示したが、マスク60の形状（穴あき部62の形状および配置）は、異なるものとしても良い。図4に示したように同じ大きさの穴あき部62を規則的に設けるというパターンを有するマスクを、ベースフィルム全体に適用する必要もない。特に、後述するように、固体高分子電解質膜を燃料電池内に組み込んだときの他部材との間の位置関係などに応じて、固体高分子電解質膜において、特に強度が要求される領域と特に伝導性が要求される領域とによって、スルホン酸基の導入量を変更することとすれば、燃料電池に組み込む電解質膜として要求される強度を充分に満たしつつ、燃料電池の電池性能に関わるより高い伝導性を実現して、燃料電池の耐久性および性能を向上させることができる。

【0067】電解質膜を燃料電池内に組み込んだときの他部材との間の位置関係などに応じてマスクの形状を設定する構成としては、例えば、燃料電池内に組み込んだときに、プロトンの移動に特に関わる領域と、部材の保持に関わる領域、すなわち、積層したときに、セパレータ30の凹部（燃料ガス流路あるいは酸化ガス流路を形成するリブ54、55の凹部）に対応する領域と、凸部（同じくリブ54、55の凸部）に対応する領域とで、マスクパターン（における目の粗さ）や、スルホン酸基を導入する面積と導入しない面積との割合を変える構成を挙げることができる。

【0068】セパレータ30と共に積層されて燃料電池を構成する電解質膜21において、セパレータ30の上記凹部に対応する領域は、単セル内ガス流路（燃料ガス流路24Pあるいは酸化ガス流路25P）から、ガス拡散電極を介して、この電解質膜上に備えられた触媒に対してガスが効率よく供給される領域であり、上記触媒上では電気化学反応が活発に進行し、この反応で生じたプロトンが活発に電解質膜21の内部を通過する。したがって、電解質膜21におけるこのような領域では、スルホン酸基を導入する面積の割合（上記領域内において、各穴あき部62に対応する面積を合計した面積の、この

領域全体の面積に対する割合)を大きくすることによって、電池性能を確保することができる。このような凹部に対応する領域におけるスルホン酸基を導入する面積の割合およびマスクのパターンは、このような領域に要求される強度に応じて、上記スルホン酸基を導入する面積の割合ができる限り大きくなるように定めることが望ましい。

【0069】電解質膜21において、セパレータ30の凸部に対応する領域は、セパレータ30と共に積層されて燃料電池を構成するときには、上記凸部から押圧力を受けて電解質膜21の保持のために働く領域である。また、このような領域では、単セル内ガス流路を通過するガスの一部が、ガス拡散電極内を拡散することによって供給され、このような領域上に備えられた触媒において進行する電気化学反応に供される。このように、凸部に対応する領域は、電解質膜を保持するための押圧力を受けるために強い機械的な強度を要求されるものの、上記凹部に対応する領域に比べて電気化学反応への寄与が小さい領域である。したがって、このような領域では、上記スルホン酸基を導入する面積の割合を小さくすることによって、電解質膜に必要な強度を備え、燃料電池の耐久性を高めることができ望ましい。また、このような領域は電気化学反応への寄与が小さいため、この領域において強度を確保するためにスルホン酸基の導入量を少なくしても、燃料電池の電池性能が非所望の程度に低下してしまうことがない。このような凸部に対応する領域における上記スルホン酸基を導入する面積の割合およびマスクのパターンは、このような領域に要求される強度に応じて適宜定めればよい。

【0070】もとより、電解質膜全体で充分なイオン伝導性を確保することができるならば、上記凸部に対応する領域は、スルホン酸基を導入しないこととしても良い。このように、所定の範囲にわたってスルホン酸基を導入しない領域を設ける場合には、この領域は、強度が低下することなく、側鎖を形成する重合反応の際に既述したようにしづが寄って平滑性が失われることがない。したがって、その後の膜のハンドリングが容易になる。

【0071】上記したように、所定の領域内において、上記スルホン酸基を導入する面積の割合を定めることによって、その領域の強度と伝導度を設定することができるが、個々の穴あき部62の面積をより小さくすることによって、スルホン酸基の導入量を、上記所定の領域全体においてより均一な状態としても良い。例えば、マスク60を、目の細かいメッシュ状に形成され、目の細かさ(縦横に配設されてメッシュを構成する各繊維部分の太さ)が異なる複数の領域からなるように作製しておけば、スルホン酸基の含有割合の異なる複数の領域を備える電解質膜を得ることができる。

【0072】また、上記実施例では、マスク60を金属

プレートによって作製し、マスク60で実質的に覆われる領域には放射線照射を行なってもその影響を受けないような構成としたが、所定の割合で放射線を透過する材質から成るマスクを用いることとしても良い。このようなマスクを用いることによっても、スルホン酸基の含有割合の異なる複数の領域を備える電解質膜を得ることができる。

【0073】また、上記実施例では、固体高分子電解質膜の製造方法として、放射線照射に先立ってマスキングを行なったが、異なる構成とすることもできる。例えば、放射線照射は膜全体に対して行ない、その後膜をマスキングしてグラフト重合の反応に供することとしても良い。すなわち、図3に示した電解質膜の製造工程において、ステップS110を、ステップS120の前にではなく、後に行なうこととしてもよい。このような構成としても、マスクの形状に応じて、局所的にスルホン酸基を導入した電解質膜を得ることができ、既述した効果が得られる。

【0074】なお、このような構成では、ベースフィルム全体に放射線が照射されるため、この放射線照射によってベースフィルム全体で重合反応の活性点が形成されるが、マスキングすることによって、マスクで覆われている領域で重合反応が実際に進行するのを妨げている。したがって、放射線照射の後にマスキングを行なう場合には、マスクは、互いに対応する形状の穴あき部を備える2枚のマスクによって、両側からベースフィルムを挟み込むなどの方法で、ベースフィルム表面に充分に密着させ、マスクで覆う領域内に重合反応の反応溶液が浸透するのを妨げる構成とする。もとより、放射線照射に先立ってマスキングを行なう場合には、必ずしもこのように対応する形状の穴あき部を備える2枚のマスクによってベースフィルムの両側から挟み込む必要はなく、少なくともベースフィルムの一方の面(放射線の照射を受ける面)を覆えばよい。放射線照射の後、すなわち側鎖の重合反応に先立ってマスキングを行なう場合にも、重合反応の工程において、ベースフィルムはマスクによって所定の伸展状態が保たれるため、重合反応によって膜内に生じる応力によってしづを生じるのを抑え、平滑状態を保つ効果を得ることができる。

【0075】あるいは、放射線の照射(図3におけるステップS120)および側鎖の形成(同じくステップS130)は、ベースフィルム全体に対して行ない、ステップS140のスルホン化の工程に先立ってマスキングを行なうこととしてもよい。このような構成においても、上記した側鎖の形成に先立ってマスキングを行なう構成と同様に、マスクで覆う領域内にスルホン化のための溶液が浸透するのを防ぐことができるよう、マスキングの方法(マスクの構造)を選択すればよい。このような構成とすることによって、上記実施例と同様に、マスクの形状に応じて所望の領域だけにスルホン酸

基を導入した電解質膜を得ることができる。

【0076】なお、ベースフィルムを構成するために使用可能な高分子材料によっては、放射線の照射によって強度が低下するもの、および、強度が向上するものがある。したがって、既述した実施例のように、放射線照射に先立ってマスキングを行なう構成は、放射線の照射によってベースフィルムの強度が低下する材料から成るベースフィルムを用いる場合に特に有効である。また、放射線照射の後にマスキングを行なう構成は、放射線照射によってベースフィルムの強度が向上する材料から成るベースフィルムを用いる場合に特に有効である。

【0077】放射線照射により強度が低下する高分子とは、放射線の照射によってフッ素などの構成原子が抜き取られることによって分子構造の一部が壊れ（崩壊し）、強度が低下する性質を有するものであり、崩壊型高分子として分類される。また、放射線照射により強度が向上する高分子とは、放射線の照射によって水素原子が抜き取られ、分子間で架橋を形成することによって強度が向上する性質を有するものであり、架橋型高分子として分類される。種々の高分子についてこのような分類を行なった例を、図8に示す。図8に示したような崩壊型高分子によってベースフィルムを構成する際には、放射線照射に先立ってマスキングを行なうことによって、マスクで覆われた領域の強度が、放射線照射によって低下してしまうのを防ぐことができる。図8に示したような架橋型高分子によってベースフィルムを構成する際には、ベースフィルム全体に放射線を照射し、この放射線照射の後にマスキングを行なうことによって、電解質膜全体の強度をより高めることができる。

【0078】上記実施例では、ベースフィルムは、エチレンとテトラフロロエチレン（四フッ化エチレン）との共重合体から成ることとしたが、図8に示すように、ポリエチレンは架橋型高分子に分類され、ポリ四フッ化エチレン（PTFE）は崩壊型高分子に分類される。図3に示した製造工程では、放射線の照射の前にマスキングを行なうこととしたが、一般に、放射線の照射によって水素原子が抜けて架橋が起こる反応と、フッ素原子が抜けて崩壊が起こる反応とでは、架橋が起こる反応の方が優先して起こるため、上記実施例において、全体に放射線を照射した後にマスキングを行なうこととしても良い。また、一般的に崩壊型とされているPTFEであっても、温度など放射線の照射条件を調節することによって架橋反応を起こさせることも可能であり、電解質膜を製造する際のマスキングの時期は、ポリマの性質の他、製造工程の条件や工程作業の利便性などを考慮して適宜選択すればよい。

【0079】既述したように、スルホン化剤によるスルホン化の反応は、芳香環において行なわれるため、上記実施例では、図3のステップS140において形成する側鎖を、芳香環を有するステレンおよび1, 4-ブタン

ジオールジアクリレートを用いて形成した。ここで、

1, 4-ブタンジオールジアクリレートは、ポリマの分子構造に可撓性を与えることができる動きの自由度が高い構造（エーテル結合）を有しているため、側鎖を構成する成分として1, 4-ブタンジオールジアクリレートを加えることは、各側鎖の動きの自由度を高め、電解質膜の伝導性を高めるために有利に働く。

【0080】ここで、スルホン酸基を備える側鎖の自由度と、イオン伝導性との関係について説明する。燃料電

10 池で電気化学反応が進行するのに伴って生じたプロトンは、固体高分子電解質膜内においては、アノード側からカソード側に向かって、スルホン酸基からスルホン酸基へと移動する。このように電解質膜が備えるスルホン酸基から他のスルホン酸基へとプロトンが移動する際には、既述したように、スルホン酸基の周りにある程度以上の水分子が集まっている、移動するプロトンが水分子との間で所定の親和性を保つことが必要である。個々のスルホン酸基は、周囲に水分子を集める性質を有しており、また、このスルホン酸がある程度の動きの自由度を有しているときには、近傍にあるスルホン酸基同士は互いに近づこうとする。上記したように、本実施例の電解質膜21では、動きの自由度が高い構造を有する側鎖を備えるため、電解質膜21は、その微視的な構造として、側鎖に導入されたスルホン酸基が、近傍に存在するもの同士互いに近づくことができる。水分子を引き寄せるスルホン酸基同士がこのように集まることによって、本実施例の電解質膜21では、互いに近づいたスルホン酸基の周囲に充分量の水分子が集まり、このように水分子が集まることによって充分に高いプロトン伝導性を実現することができる。なお、含水率が高まるとそれに伴って膜強度が低下するおそれがあるが、本実施例の電解質膜21では、既述したようにスルホン酸基は部分的に導入されているため、膜全体で含水量が高まりすぎて強度が低下しすぎることがない。

【0081】上記した1, 4-ブタンジオールジアクリレートと同様に、側鎖の成分として混合することで側鎖の動きの自由度を高め、イオン伝導性を確保する上で有利に働く分子としては、他に、エチレングリコールメタクリレートを挙げることができる。なお、1, 4-ブタンジオールジアクリレートやエチレングリコールメタクリレートは、側鎖間に架橋を形成する架橋剤として働く性質も有している。このように側鎖間に架橋が形成されることとは、スルホン酸基同士が近づいてその周りに充分量の水分子が集合するのを妨げ、イオン伝導性を確保する上では不利であるが、混合割合などを適宜調節することによって、側鎖の自由度を高めることによる効果を充分に確保して、イオン伝導性を向上させる効果を充分に得ることができる。もとより、ステレンのみによって側鎖を構成して電解質膜を製造しても、部分的にスルホン酸基を導入することによる所定の効果を得ることができ

る。さらに、1, 4-ブタンジオールジアクリレートやエチレングリコールメタクリレートを用いる場合よりも側鎖に自由度を与える働きが弱い物質、また、架橋を行なう作用が強い物質、例えばジビニルベンゼンなどを加える用いる場合にも、局所的にスルホン酸基を導入することによって電解質膜の伝導度を確保するという既述した効果を得ることができる。

【0082】上記実施例では、スルホン酸基を導入するためのベースフィルムとして、炭化水素とペルフルオロカーボン（過フッ化炭化水素）とを重合して成る高分子を用いたが、ベースフィルムを作製する際のこれらの混合割合は、任意に設定することができる。炭化水素の割合が高いほど安価にベースフィルムを製造することができ、ペルフルオロカーボンの割合が高いほど、得られる電解質膜の耐久性（耐酸性や耐溶剤性など）および耐熱性を高めることができる。もとより、強度やコストなどが許容範囲であれば、炭化水素のみ、あるいはペルフルオロカーボンのみによって、ベースフィルムを作製することとしても、局所的にスルホン酸基を導入することによる既述した効果を得ることができる。なお、このような炭化水素からなるベースフィルム、あるいは、炭化水素とペルフルオロカーボンとからなるベースフィルムは、汎用性のある樹脂フィルムとして低コストで入手可能であるため、固体高分子電解質膜を製造するコストをより抑えることができる。

【0083】また、固体高分子電解質膜を製造する際に、スルホン酸基を導入するために用いるベースフィルムは、上記した炭化水素やペルフルオロカーボンの以外に、他の炭化水素化合物、例えば図8に示した高分子のように炭化水素の塩化物や酸化物などを重合することによって、あるいはこれら炭化水素化合物を原料中に加えて重合することによって形成することとしてもよい。膜状に成形可能で、上記した実施例のように部分的にイオン交換基を導入可能であって、イオン交換基を導入して燃料電池内に組み込んだときに、充分な耐久性（強度、耐熱性、耐酸性など）を有していればよい。なお、既述した実施例では、イオン交換基であるスルホン酸基は、芳香環を備える側鎖だけに導入されたが、ベースフィルムを構成する高分子が芳香環を有することとし、既述したスルホン酸基導入の工程によって、ベースフィルムにもスルホン酸基が導入されることとしてもよい。

【0084】また、上記実施例の固体高分子電解質膜の製造方法は、イオン交換基としてスルホン酸基を備える電解質膜を製造する際に、膜上のベースフィルムに対してスルホン酸基の導入を行なうため、従来知られるナフィオン膜の製造方法に比べて、膜を成形する工程を簡素化できる。ナフィオン膜は、製造時には、その原料モノマーを重合させて端部に「-SO<sub>2</sub>F」という構造を有する高分子を合成し、溶融成形法によって膜上に加工した後に、アルカリを作用させて上記端部構造をスルホン化

することによって完成する。これは、重合反応時にスルホン酸基を有していると、溶融形成ができないためである。本実施例の固体高分子電解質膜の製造方法のように、炭化水素や炭化水素化合物から成る高分子を用いると、膜を成形した後にさらにスルホン化の工程を加える必要がなく、膜を成形する工程全体を容易に行なうことができる。

【0085】上記実施例では、固体高分子電解質膜において、グラフト重合によって形成した側鎖にスルホン酸基を導入する際に、固体高分子電解質膜の所定の領域にだけ（所定のパターンに従って）スルホン酸基を導入するにマスキングを用い、マスキングを行なう前あるいは後に、グラフト重合のための放射線照射を行なつたが、他の方法を用いることとしても良い。所望のパターンに従い所望の領域にだけ、スルホン酸基を導入した構造が得られればよい。グラフト重合を形成するための他の方法として、例えば、光化学的重合や、熱重合などがあるが、それぞれ、光増感基をベースフィルムに導入したり、ベースフィルムを部分的に加熱することにより、本発明に適用することが可能となる。

【0086】上記実施例では、プロトン伝導性の固体高分子電解質膜について説明したが、同様の方法によってイオン交換基を導入可能であれば、プロトン以外のイオンを伝導する固体高分子電解質膜に適用しても良い。特に、イオン交換基を導入することによって膜の強度が低下するなどの変化を起こす場合には、このようなイオン交換基を有する固体高分子電解質膜において、イオン伝導性と、強度などの他の性質との両方を確保するために有用である。

【0087】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる様態で実施し得ることは勿論である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好適な一実施例である固体高分子電解質膜を備える単セル20の構成を表わす説明図である。

【図2】本実施例の固体高分子電解質膜を製造する原理を表わす説明図である。

【図3】本実施例の固体高分子電解質膜を製造する製造工程を表わす説明図である。

【図4】マスク60の構成を表わす説明図である。

【図5】単セル20からなる燃料電池15の構成を表わす分解斜視図である。

【図6】燃料電池15の外観を表わす斜視図である。

【図7】固体高分子電解質膜中のスルホン酸基量と、電解質膜の伝導度との関係を表わす説明図である。

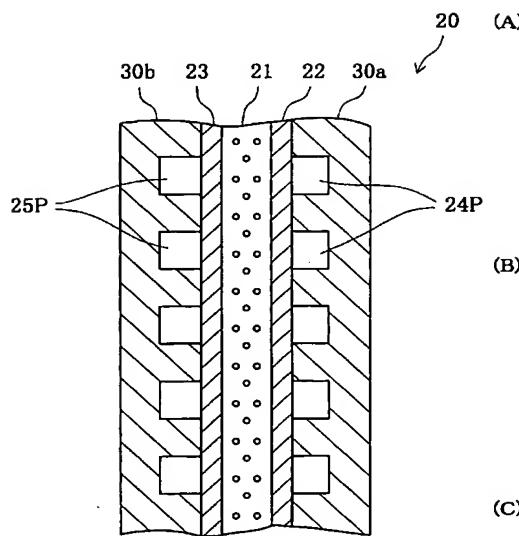
【図8】種々の高分子について架橋型と崩壊型とに分類した例を表わす説明図である。

【符号の説明】

50 15…燃料電池

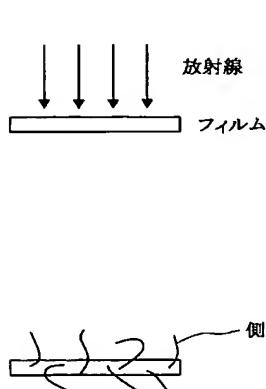
20…単セル  
21…電解質膜  
22…アノード  
23…カソード  
24P…燃料ガス流路  
25P…酸化ガス流路  
30…セパレータ  
30a, 30b…セパレータ  
40, 41…エンドプレート  
42, 43…絶縁板

【図1】

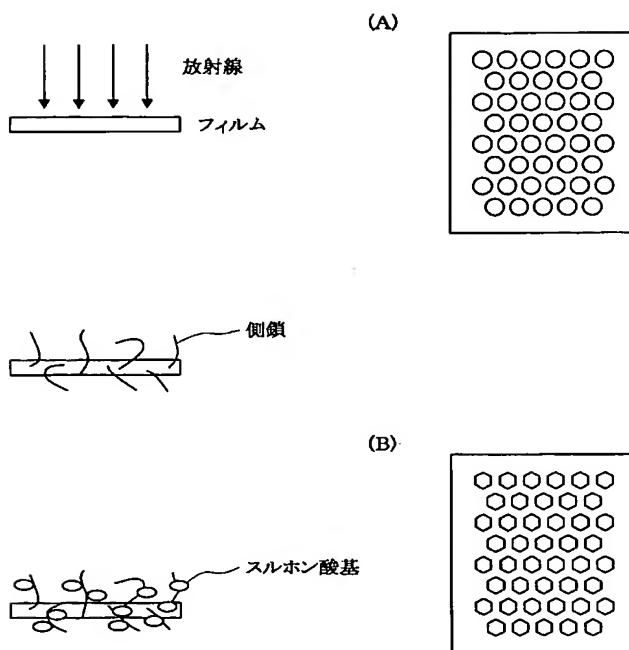


44, 45…集電板  
44A, 45A…出力端子  
46…燃料ガス孔  
47…酸化ガス孔  
50, 51…燃料ガス孔  
52, 53…酸化ガス孔  
54, 55…リブ  
60…マスク  
62…穴あき部

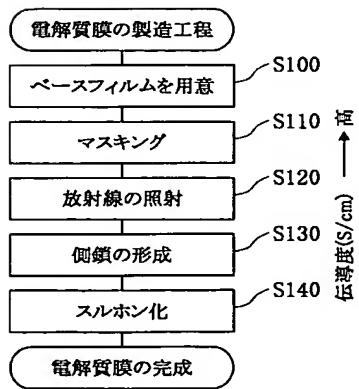
【図2】



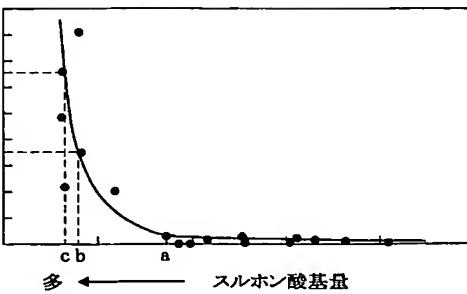
【図4】



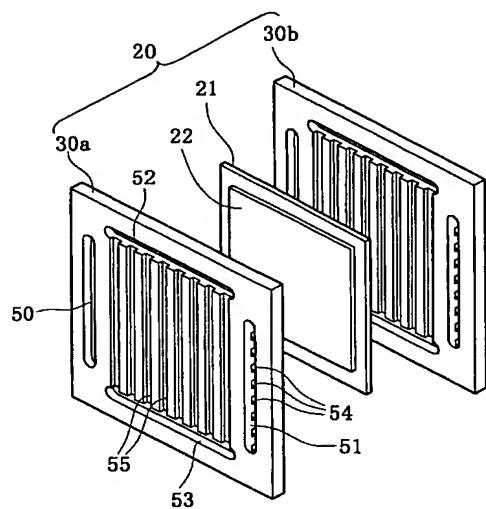
【図3】



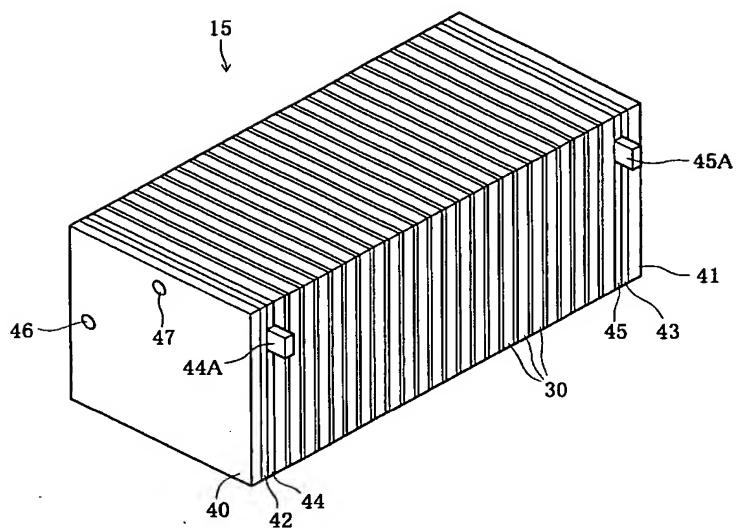
【図7】



【図5】



【図6】



【図8】

架橋型高分子	崩壊型高分子
ポリメチレン	ポリイソブチレン
ポリエチレン	ポリ四フッ化エチレン(PTFE)
ポリプロピレン	ポリ一塩化フッ化エチレン(CTFE)
ポリスチレン	ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン
ポリ塩化ビニル	ポリ塩化ビニリデン
ポリビニルアルキルエーテル	
ポリメチルビニルケトン	
塩素化ポリエチレン	
塩化スルホン酸ポリエチレン	
ポリ酢酸ビニル	
ポリアクリロニトリル	ポリメタクリロニトリル
ポリアクリル酸およびそのエステル (ポリアクリル酸メチル)	ポリメタクリル酸およびそのエステル (ポリメタクリル酸メチル)
ポリアクリラム	ポリメタクリラム
天然ゴム	
ポリブタジエン	
ポリクロロブレン	
ポリアミド類	
ナイロン	
ポリカプロラクタム	
共重合高分子類	
ステレン-ブタジエン	セルロース類
ブタジエン-アクリロニトリル	セルロース誘導体、酢酸エチル、 硝酸エステル
ステレン-アクリロニトリル	
塩化ビニル-塩化ビニリデン	
ポリジメチルシロキサン	共重合高分子
ポリフェニルシロキサン	ブチルゴム
ポリエチレンオキシド	